

# Development of Carbocyclization of Alkynes via the Addition of Allylsilanes and Silyl Enol Ethers

著者	今村 健一郎
号	42
学位授与番号	1681
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38635">http://hdl.handle.net/10097/38635</a>

氏 名・（本 籍）	いま むら けんいちろう 今 村 健一郎
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	理 博 第 1 6 8 1 号
学位授与年月日	平 成 11 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科，専 攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学 位 論 文 題 目	Development of Carbocyclization of Alkynes via the Addition of Allylsilanes and Silyl Enol Ethers (アリルシランおよびシリルエノールエーテル付加によるアルキンのカルボサイクル化法の開発)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 本 嘉 則 教 授 吉 良 満 夫, 平 間 正 博 助教授 Vladimir Gevorgyan

## 論 文 目 次

Introduction

Chapter 1. Lewis Acid-Catalyzed Intramolecular Allylsilylation of Unactivated Alkynes

Chapter 2. Lewis Acid-Promoted Intramolecular Addition of Silyl Enol Ethers to Unactivated Alkynes

# 論文内容要旨

## 序論

不活性アルキンのカルボメタル化による環化反応（カルボサイクル化）は、従来、次の三つの方法を用いて行なわれてきた。

（１）アリル典型金属種およびアルキル典型金属種のアルキンへの分子内付加反応（メタロエン反応、カルボリチオ化反応）

（２）遷移金属錯体による環化反応（例：Heckカルボサイクル化）

（３）アルキンと塩化水銀から生ずるカルボマーキュリニウムイオンへのシリルエノールエーテルおよびアリルシランの分子内付加反応

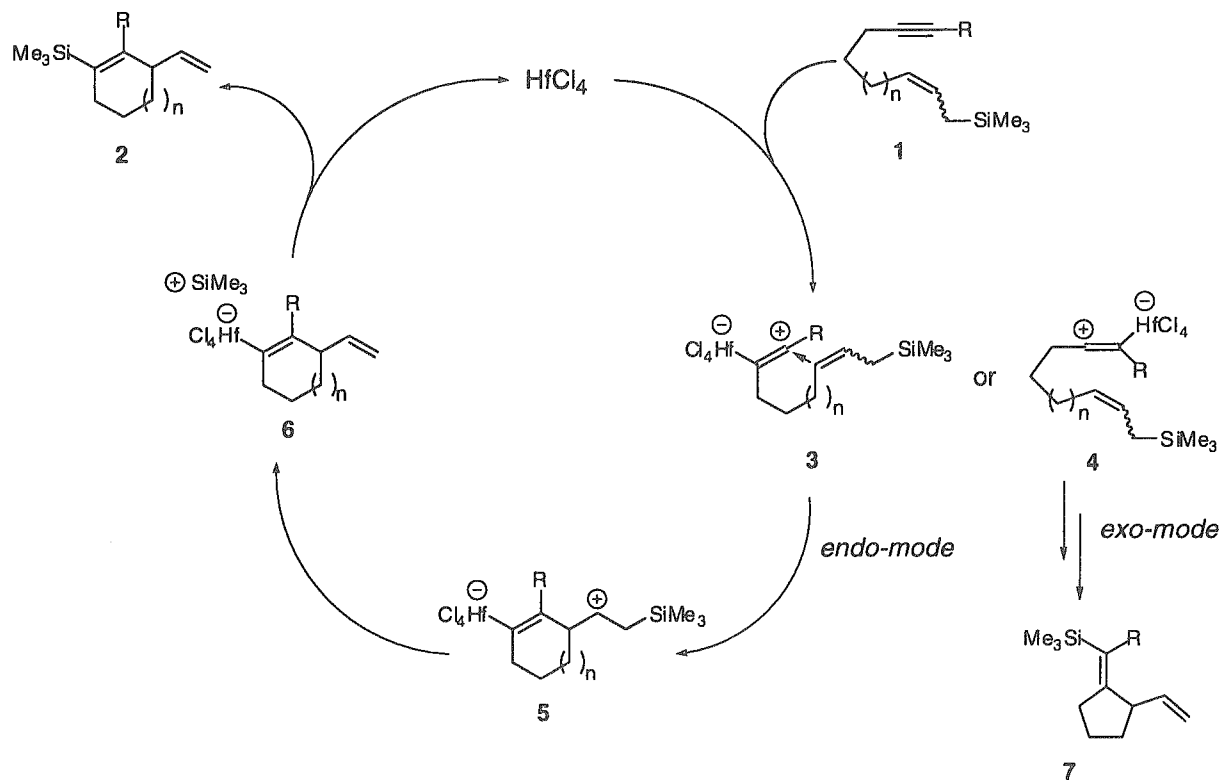
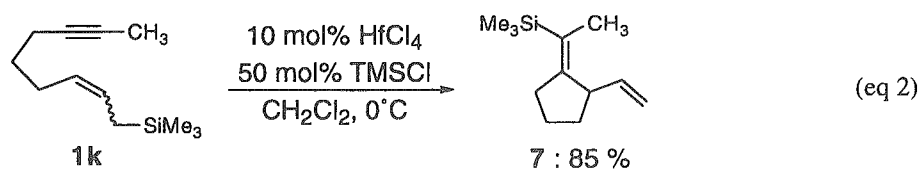
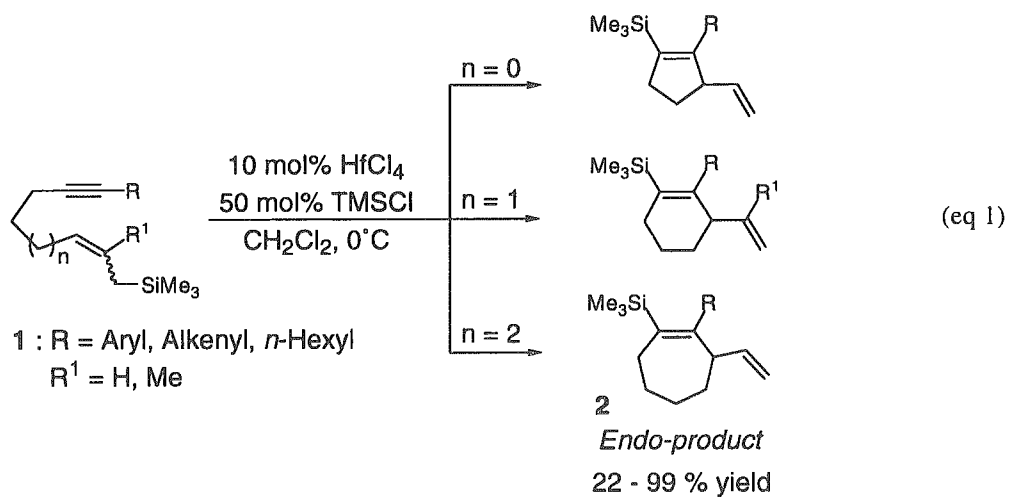
以上の方法はすべて環外炭素-炭素二重結合生成を伴うエキソモード環化法である。一方、環内炭素-炭素二重結合生成を伴う、エンドモード型カルボサイクル化法の研究例はなかった。本研究において著者は、ルイス酸を用いるアリルシラン、シリルエノールエーテルの分子内付加反応により不活性アルキンのエンドモード型カルボサイクル化法の開発に初めて成功した。なお、6族遷移金属ビニリデン錯体の求電子的なアルファ炭素に対し炭素求核剤を分子内付加させる手法が本研究と同時期に発表されている。

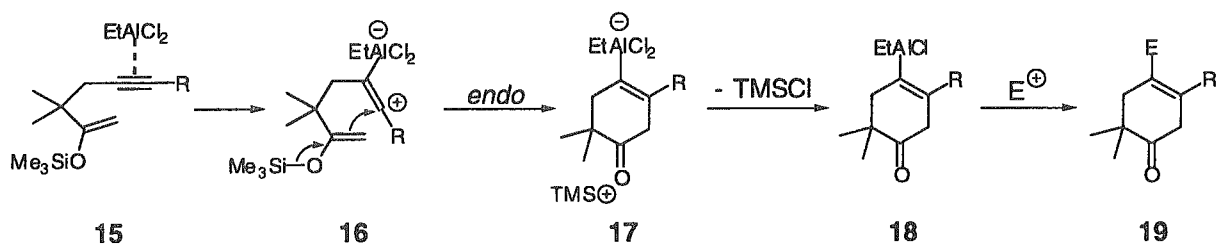
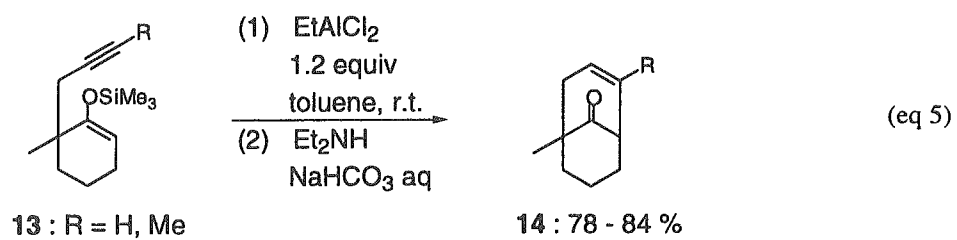
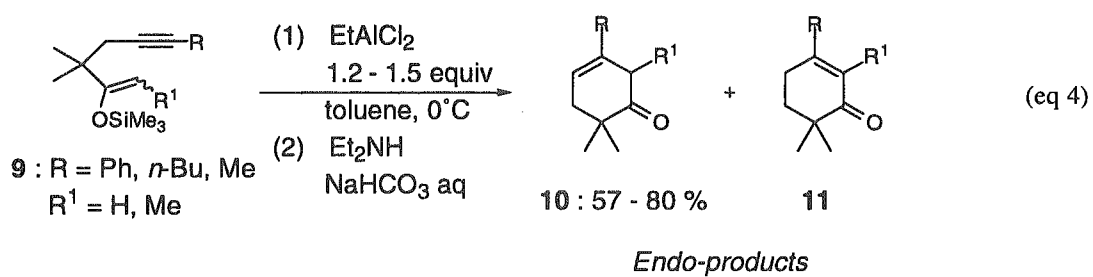
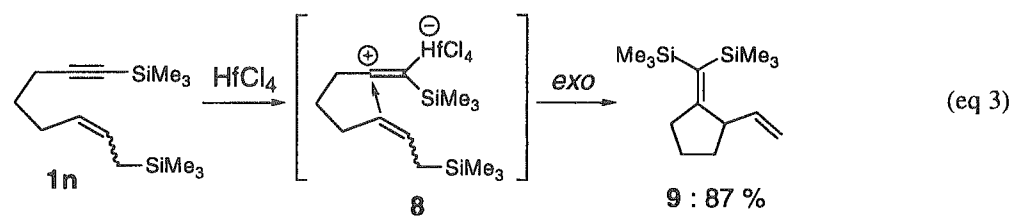
## 第一章 ルイス酸触媒による不活性アルキンの分子内アリルシリル化反応

ルイス酸触媒による不活性アルキンのアリルシリル化反応が当研究室で見出されている。著者は、この反応を分子内反応に拡張した。末端がアリール基、アルケニル基、ノルマルヘキシル基のアルキンとアリルトリメチルシランのアリル基ガンマ位炭素をアルキル炭素鎖で連結した基質**1**は、四塩化ハフニウム触媒により、エンドモードで環化し、5-7員環の環状ビニルシラン**2**を単一生成物として生じた (eq 1)。一方、末端がメチル基の**1k**は、同条件下、エキソモード環化体**7**のみを生成した (eq 2)。このアリルシラン付加における位置選択性は、想定されるビニルカチオン中間体**3**および**4**の電子的、立体的性質を比較することによって合理的に説明することができる。本反応において提唱されるカチオン機構 (Scheme 1) の確証を得るため、ベータ位カチオンを安定化することが知られているケイ素基をアルキン末端に導入した**1n**の反応を検討したところ、エキソモード環化体**9**のみが高収率で生成した (eq 3)。この結果はビニルカチオン中間体**8**の存在を支持している。

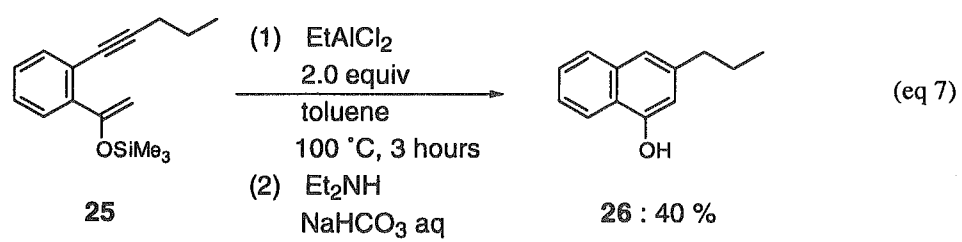
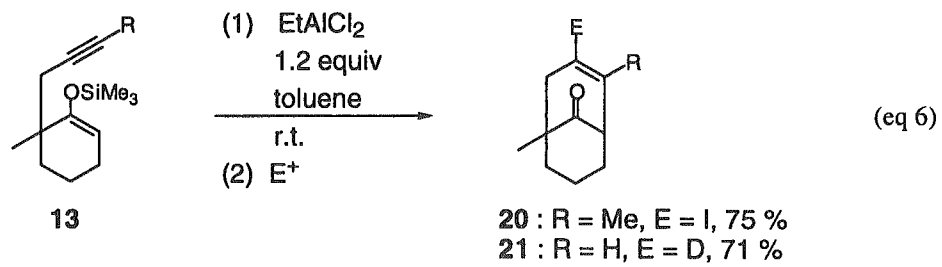
## 第二章 ルイス酸によるシリルエノールエーテルの不活性アルキンへの分子内付加反応

不活性アルキン部位を有する、鎖状のシリルエノールエーテル**9**に対し、1当量の二塩化エチルアルミニウムを作用させたところ、エンドモードで環化した、ベータ、ガンマシクロヘキセノン**10**が生成した (eq 4)。アルファ、ベータシクロヘキセノン**11**が少量副生したが (4-11%)、**10**が反応系中で異性化した熱力学的生成物であると考えられる (eq 4)。環状のシリルエノールエーテル**13**に対して反応を行なうと、橋かけ二環性のベータ、ガンマエノン**14**が単一生成物として生じた (eq 5)。提唱する機構 (Scheme 2) におけるビニルメタル中間体**18**の捕捉を試みた (eq 6)。反応停止を過剰のヨウ素分子、あるいは重水で行なうことにより、ベータ位のアルケニル炭素にヨウ素、あるいは重水素の導入された生成物**20**、および**21**を高収率で得た (eq 6)。このカルボサイクル化法は、ベータ位がアルキル置換された1-ナフトール化合物の合成に応用可能である (eq 7)。





Scheme 2



## 論文審査の結果の要旨

本論文の研究目的は、ルイス酸活性化による不活性な炭素-炭素三重結合のカルボサイクル化法の開発である。従来、不活性アルキンのカルボサイクル化は、アリル典型金属種およびアルキル典型金属種のアルキンへの分子内付加反応、遷移金属錯体による環化反応、そして、アルキンと塩化水銀から生成するカルボマーキュリニウムイオンへのシリルエノールエーテルおよびアリルシランの分子内付加反応、以上三つの方法を用いて行なわれてきた。いずれも環外炭素-炭素二重結合生成を伴うエキソモード環化法である。一方、環内炭素-炭素二重結合生成を伴う、エンドモード型カルボサイクル化法の研究例はなかった。

本論文は、ルイス酸を用いたアリルシラン、シリルエノールエーテルの分子内付加反応により、不活性アルキンのエンドモード型カルボサイクル化法の開発に初めて成功したことを述べたものである。第一章は、ルイス酸触媒による不活性アルキンの分子内アリルシリル化反応に関する研究である。末端がアリール基、アルケニル基、ノルマルヘキシル基のアルキンとアリルトリメチルシランのアリル基ガンマ位炭素をアルキル炭素鎖で連結した基質は、四塩化ハフニウム触媒によりエンドモードで環化し、5-7員環の環状ビニルシランを生じる。このアリルシラン付加における位置選択性は、ルイス酸とアルキンから生ずるビニルカチオン中間体の電子的、立体的性質から合理的に説明されている。

第二章は、ルイス酸によるシリルエノールエーテルの不活性アルキンへの分子内付加反応に関する研究である。内部ないし末端アルキン部位を有する、鎖状あるいは環状のトリメチルシリルエノールエーテルは、1当量の二塩化エチルアルミニウムによりエンドモードで環化し、ベータ、ガンマシクロヘキセノンを生じる。第一章、第二章とも、基本概念から演繹的に展開され、方法論として統一的である。かつ、結果は実際的であることから、本論文は有機合成上の有用な方法論を提供するものと判断される。

以上、研究の企画、有用な新手法の開発という点で、本論文は、今後、自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、今村健一郎提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。